

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-192252
(43)Date of publication of application : 26.11.1982

(51)Int.CI. C23C 3/02

(21)Application number : 56-074690 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 18.05.1981 (72)Inventor : OIDA MASAHIRO

(54) METHOD OF REGENERATING ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To regenerate a plating solution, by lowering the pH of an electroless copper plating solution after it is used, permitting impurities present in the solution to be adsorbed onto an adsorbent containing activated carbon as a major component so that the impurities are removed, and then supplementing components corresponding to the consumed components.

CONSTITUTION: After the electroless plating solution has been used which contains about 0.7W0.95mol/l of copper salts such as copper sulfate, a suitable quantity of a complexing agent for copper such as tartaric acid, about 0.03W 0.75mol/l formaldehyde as reducing agent, and different additives, and whose pH is adjusted to about 11.5W13.0 by the addition of an alkali hydroxide, the pH of the solution is lowered by the addition of sulfuric acid to the order of 9.0W11.5, an adsorbent consisting of activated carbon and diatomaceous earth in a ratio of about 1:0W1 is added in an amount of about 2W20g/l, it is treated at a temperature in the range of about 10W70° C for about 0.5W20hr to remove various impurities resulting from side reactions, and then the major components such as copper salts, formaldehyde, an alkali hydroxide, etc. that have been consumed in the process of the plating reaction are replenished.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-192252

⑬ Int. Cl.³
C 23 C 3/02識別記号
103庁内整理番号
7011-4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)11月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 無電解銅めっき液の再生法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭56-74690

⑰ 出 願 昭56(1981)5月18日

門真市大字門真1006番地

⑱ 発明者 老田昌弘

⑲ 代理人 弁理士 芝崎政信

明細書

1. 発明の名称

無電解銅めっき液の再生法

2. 特許請求の範囲

- (1) 銅塩とその錯化剤、水酸化アルカリおよびホルムアルデヒドを主成分とする無電解銅めっき液の使用後の液に含まれる不純物を活性炭等の脱着剤によって脱着除去した後、めっき反応によって消費された成分を補充することを特徴とする無電解銅めっき液の再生法
- (2) 特許請求の範囲(1)において、無電解銅めっき液の使用後の液に含まれる不純物を活性炭等の脱着剤によって脱着除去する際に、めっき液のpH値を低下させることを特徴とする無電解銅めっき液の再生法

3. 発明の詳細な説明

本発明は無電解銅めっき液の再生法に関するものである。無電解銅めっき液は水溶性銅塩と、銅塩の錯化剤と、水酸化アルカリと、ホルムアルデヒドの水溶液とよりなる。銅塩には硫酸

銅、硝酸銅、酢酸銅などが使用され、その濃度範囲は、0.7～0.95モル/Lが有効である。錯化剤には硫酸銅若しくはその塩、あるいはエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)若しくはその塩などが使用されるが、なかでもEDTAは常温から100℃付近の比較的広い温度範囲で有効に使用できる点ですぐれている。水酸化アルカリはめっき液のpHの調節するために用いるもので、そのpH域は11.5～13.0が適当である。還元剤としてのホルムアルデヒドは0.03～0.75モル/Lの濃度範囲が好ましい。ところでこの無電解銅めっき液から得られる析出銅は電解銅に比べて質が脆く、延展性が劣っているのでこれを改善し、かつ、めっき液の安定性をはかるために、さらに、各種の添加物、例えば2-ジビリジル、シアン化ナトリウム、ロダニン、2-メルカプトベンゾチアゾール、ネオクブロイン、金属のシアン錯塩、さらに各種の表面活性剤などを添加することが行なわれる。

無電解銅めっき液はめっき反応によってめっき液の成分が枯渇してめっきが行なわれなくなる。このときの成分を分析して主成分の銅塩、ホルムアルデヒドおよび水酸化アルカリの消費分を補充してこれらを廻浴初期の濃度にもどすめっき液の再生が行なわれる。なお、EDTAのような錫化剤および前記添加物はめっき反応に直接関与しないので減少しない。したがって補充の必要はない。ところでめっき液は、めっき反応中に銅の微粒子が生成して、次第に自然分解する傾向がある。この自然分解の現象は再生を繰り返しているうちにさらに増大する。また消費されためっき成分を単に補充した再生めっき液からえられる析出銅は新めっき液からえられる析出銅に比べて金属光沢に乏しく暗褐色を呈する。これはめっき反応および複雑な副反応による各種生成物の影響によるものと考えられる。

本発明は上記の問題を解決することを目的とする無電解銅めっき液の再生法であって、銅塩

とその錫化剤、水酸化アルカリおよびホルムアルデヒドを主成分とする無電解銅めっき液の使用後の液に含まれる不純物を活性炭等の吸着剤によって吸着除去した後、めっき反応によって消費された成分を補充することを特徴とする。すなわち、本発明においてはめっき液を吸着剤で処理することにより前記銅の微粒子やめっき反応によって生成した各種の不純物を除去して再生めっき液の質を向上し、その安定化をはかるものである。

吸着剤には活性炭あるいは活性炭とけいそう土の混合物が用いられ。その混合比は活性炭1に対しても1~1である。処理方法は、吸着剤をあらかじめ水又はめっき液の一部で湿状にしてこれをめっき液に投入し、よく攪拌する。そしてしばらく静置して吸着剤が沈降した後、濾過する。吸着剤の使用量は2~20g/L、処理時間は0.5~2.0時間である。処理温度は10~70℃の範囲で可能であるが、20~50℃が適当である。なお、上記の方法のほかに、吸着

剤をカラムに充填し、通過液と連動して連続的に処理する方法もある。

吸着剤によってめっき液を処理する際、めっき液のPHを低下させておくことが有効である。前述のようにめっき液のPHは11.5~13.0であってそれが使用するものであってもPHは、1.2付近を示すことがある。このような高いPH液に活性炭を投入すると残留銅が活性炭上に析出して活性炭の吸着性を著しく低下させ、活性炭を消耗するばかりでなく、銅材料の損失を招くことになる。これを防止するためにPHを低下させることが必要になるが、その方法は鉛酸あるいは有機酸を加えることが有効である。めっき液の銅イオン源に硫酸銅を用いている場合は共通イオンを有する硫酸を用いるのが適当である。なお、PH値は、低くすぎると材料の無駄になり、高すぎるとめっき反応が起るので、9.0~11.5にするのが実用的である。

(実施例1) 銅酸銅0.035モル/L、EDTA 0.038モル/L、苛性ソーダ0.25モル/L

(PH12.5) ホルムアルデヒド0.10モル/Lからなる無電解銅めっき液1Lに、10.0gの表面積を有する銅板を浸漬して35℃で、7時間のめっきを行なった後、めっき液に硫酸を加えてPHを11.2に低下させ、活性炭5gを水1.0Lに溶かして投入し、35℃で3時間攪拌した。そしてしばらく静置した後めっき液を濾過して分析し、消費された成分を初期の濃度になるまで補充した。この再生めっき液で、上記の銅板のめっきを行なったところ、析出銅は廻浴の場合に比べて邊色のない金属光沢を示し、めっき液も安定であった。

(実施例2) 銅酸銅0.040モル/L、EDTA 0.058モル/L、苛性ソーダ0.4モル/L、(PH12.7) ホルムアルデヒド0.12モル/L、2,2'-ジビリジル0.025g/Lからなる無電解銅めっき液1Lに約8.0gの被めっき表面積を有する印刷配線板3枚を浸漬し、5時間のめっきを行なった後、めっき液に硫酸を加えてPHを10.3に低下させ、活性炭10gとけいそう土1gを投入し、30℃

で6時間攪拌した。しばらく濾した後ガラスフィルタで通過し、通過した液を分析して消費された成分を初期の濃度になるまで補充した。この再生めっき液で上記印刷配線板のめっきを行なったところ、実施例1と同様にめっき液は安定で析出鋼の光沢に褐色はなかった。

以上述べたように本発明は無電解銅めっき液を再生するに当って、めっきによって消費された成分を単に補充するだけでなく、めっき反応によって生じた不純物を除去するのでめっき液の安定性を保持することができる。そして不純物を活性炭で吸着除去する際にめっき液のPH値を低下させるので、活性炭の吸着力を低下させることなく、かつ、銅材料の損失もない。そして再生めっき液は新液とほぼ同等に効果的に使用することができ、その析出鋼の光沢は新液の場合と褐色がないなどのいくたのすぐれた効果を有する。

代理人弁理士 芝崎 敏信

출력 일자: 2003/9/30

발송번호 : 9-5-2003-037726756
발송일자 : 2003.09.29
제출기일 : 2003.11.29

수신 : 서울 용산구 서계동 209 농심빌딩 5층
송재련 귀하

140-710

특허청
의견제출통지서

2003. 9. 30

출원인 명칭 가부시끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 (출원인코드: 519980964535)
주소 일본국 도쿄도 지요다구 간다 스루가다이 4-6

대리인 성명 송재련 외 1명
주소 서울 용산구 서계동 209 농심빌딩 5층

출원번호 10-2000-0058429

발명의 명칭 무전해 구리도금방법과 도금장치 및 다층배선기판

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 시청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제11항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조 제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아래]

1. 인용증거: 일본 공개특허공보 소57-192252호

2. 본원발명은 구리이온원으로서의 황산구리, 구리이온의 학화제, 구리이온 환원제로서 글리وك실산을 사용하고 pH 조정제를 함유하는 도금액을 사용한 무전해 구리도금방법과 그 장치 및 용도에 있어서, 무전해 구리도금액중에 축적되는 황산 이온 및 옥살산 이온을 알칼리토류 금속염으로서 침전, 제거하고 도금액중의 황산 이온 및 옥살산 이온의 적어도 한쪽의 농도를 원하는 값으로 유지하면서 무전해 구리도금하는 것을 특징으로 하고 있고,

3. 인용발명은 약 0.7~0.95mol/l의 황산구리, 감소제로서 0.03~0.75mol/l 포름알데하이드로 구성되고, pH는 일률리 하디드로사이드를 첨가하여 11.5~13.0 정도로 조절되고, 또한 용액의 pH는 황산 등의 첨가에 의하여 9.0~11.5로 낮추어 조절된되고, 흡수제는 활성 탄소 또는 규조토(activated carbon and diatomaceous earth)가 사용되는 것을 특징으로 하고 있는 바,

4. 양자를 대비해보건대, 양자는 알칼리토류 금속 수산화물 상당 원소로 pH조정제로 사용하여 농도를 유지하면서 무전해 구리도금을 행한다는 점에서 그 실질적인 구성이 동일한 것이고, 다만 본원 발명은 구체적인 원소나 이를 다층배선기판에 적용한 점 등에서 차이가 있으나 이는 당업자가 적의 선택가능하거나 적용할 수 있는 정도에 불과한 것으로 인용발명에서 예측할 수 없는 현저한 작용 효과를 찾아볼 수 없는 바, 본원발명은 당업자가 인용발명으로부터 용이하게 발명할 수 있는 것임.

[첨부]

첨부1 일본공개특허공보 소57-192252호(1982.11.26) 1부 끝.

출력 일자: 2003/9/30

2003.09.29

특허청

심사2국

금속심사담당관실

심사관 조지훈



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042)481-5528 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터